

**ÄNDERUNG DER β -ZERFALLSKONSTANTE
VON $^{82}_{35}\text{Br}$ IN VERSCHIEDENEN
CHEMISCHEN VERBINDUNGEN**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

HANS-PETER BIER

aus Heidelberg

1974

aku-Fotodruck

Basel

1975

**ÄNDERUNG DER β -ZERFALLSKONSTANTE
VON $^{82}_{35}\text{Br}$ IN VERSCHIEDENEN
CHEMISCHEN VERBINDUNGEN**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

HANS-PETER BIER

aus Heidelberg

aku-Fotodruck

Basel

1975

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf
Antrag der Herren Prof. Dr. P. Diehl und PD Dr. H.G. Seiler

Basel, den 3. Dezember 1974

Prof. Dr. E. Kellenberger
Dekan



Inhaltsverzeichnis

	Seite
Abstract	4
1. Einleitung	5
2. Theoretische Grundlagen und Wahl des Isotops	7
3. Messverfahren	9
4. Messapparatur	11
5. Quellenpräparation	16
6. Messfehler	20
7. Messungen	25
8. Diskussion	29
9. Literaturverzeichnis	34

Abstract

The influence of the chemical bond on the life-time of β^- -decaying $^{82}_{35}\text{Br}$ ($t_{1/2} = 35,7$ h) was investigated. For ^{82}Br in KBr and KBrO_3 the relative change found for the decay probabilities was:

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_1 = \frac{\lambda(^{82}\text{Br in KBr}) - \lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3)}{\lambda(^{82}\text{Br in KBr})} = (2,46 \pm 0,41) \cdot 10^{-4}$$

and for ^{82}Br in KBrO_3 and Br_2 , the relative change was:

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right) = \frac{\lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3) - \lambda(^{82}\text{Br in Br}_2)}{\lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3)} = (3,18 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$$

Using the value of $\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_1$ and the theory of Alder et al. (48) an attempt was made to determine the partial ionic character of Br in KBrO_3 . Instead of the formal 5+ oxidation state of bromine an oxidation number of 2,4+ was found, corresponding to a partial ionic character of 47 %.

1. Einleitung

Seit längerer Zeit ist bekannt, dass bei radioaktiven Zerfällen nicht nur der Kern allein, sondern das gesamte Atom am Zerfall beteiligt ist, d.h. dass bei einer vollständigen Beschreibung des Anfangs- und Endzustandes eines Zerfalls nicht nur Kerne, Leptonen und Photonen als Variable, sondern auch die Konfiguration der Elektronenhülle berücksichtigt werden müssen. Erstmals 1947 wurden von Segrè (1) und Daudel (2) erörtert, dass bei Elementen, die durch Elektroneneinfang (EC) oder innerer Konversion (IT) zerfallen, eine Änderung der Halbwertszeit bei verschiedenen Elektronenstrukturen des zerfallenden Nuklids zu erwarten ist, da in diesen Fällen die Hüllenelektronen direkt am Kernübergang teilnehmen. Seither liegen zahlreiche Ergebnisse von Arbeiten vor, bei denen eine Beeinflussung der Zerfallskonstanten durch physikalische und chemische Methoden erzielt wurde. Zur ersten Gruppe zählen Experimente mit Nukliden in starken äusseren Feldern (3 - 8), unter hohen statischen Drücken (9 - 12) und bei Supraleitung (11, 13, 14), zur zweiten solche, bei denen durch Einbettung des zerfallenden Atoms in verschiedene chemische Verbindungen (15 - 46) eine innere elektrische Feldstärkeänderung am Kernort erzielt wurde.

Dass auch eine Beeinflussung der Halbwertszeit von reinen β -Emittern in verschiedenen chemischen Umgebungen möglich sein kann, wurde erstmals 1952 von Daudel (47) erörtert und u.a. von Alder et al. (48) und K. Junker (49) detaillierter diskutiert, nachdem einige Resultate von solchen Messungen vorlagen (50 - 55). Da verschiedene chemische Bindungen nur eine Änderung der Konfiguration der Valenzschale zur Folge haben und die Valenzelektronen am Zerfall nicht direkt beteiligt sind, deuten Alder et al. (48) die beobachteten Effekte in der Weise, dass

ein β -Teilchen, welches den Kern verlässt, sich in einem elektrostatischen Potential bewegt, das aus dem reinen Coulombpotential und einem sog. Screeningpotential V_s besteht, welches den Beitrag der Elektronenhülle zum Potential am Kernort darstellt. Da diese beiden Potentiale in die die Zerfallskonstante bestimmende Fermifunktion eingehen, ist zu erwarten, dass eine chemisch bedingte Aenderung der Elektronenkonfiguration im Valenzbereich zu einer Aenderung der Zerfallskonstanten führt. Als extremes Beispiel hierzu sei der β^- -Emitter ^{187}Re erwähnt, der bei vollständigem Fehlen von Hüllenelektronen stabil sein sollte (60).

Aehnliche Ueberlegungen führten auch zu Untersuchungen über eine mögliche Beeinflussung des α -Zerfalls. Berechnungen hierzu liegen von Alder (57) und Rubinson und Perlman (58) vor und eine erste Messung am ^{241}Am wurde von Kobel (59) versucht. Für eine detaillierte Zusammenfassung aller bis 1972 erschienenen Arbeiten über das Gebiet der Halbwertszeitbeeinflussung wird auf einen Artikel von Emery (56) und Crasemann (60) hingewiesen.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist, aus Messungen des β^- -zerfallenden ^{82}Br den Einfluss der Oxidationsstufe von Brom auf die Zerfallskonstante zu bestimmen und aufgrund der gemessenen Halbwertszeitveränderung ein Mass für den ionischen Bindungsanteil in verschiedenen Bromverbindungen zu gewinnen.

2. Theoretische Grundlagen und Wahl des Isotops

Bei einem β -Zerfall ist der $f \cdot t_{1/2}$ -Wert eine nur von Kernmatrixelementen abhängige Konstante und deshalb unabhängig vom elektrostatischen Potential der Elektronenhülle. Die statistische Funktion f ist definiert als:

$$f(Z, W_0) = \int_1^{W_0} pW(W_0 - W)^2 F(Z, W) dW$$

wobei Z , p , W und W_0 die Ordnungszahl, der Impuls, die Energie und die Endpunktenergie des β -Teilchens und $F(Z, W)$ die Fermifunktion des durch Hüllenelektronen abgeschirmten Coulombpotentials bedeuten. Ist $F_C(Z, W)$ die reine Coulombfermifunktion und bezeichnet man die Differenz zwischen dem abgeschirmten Potential W_S und dem reinen Coulombpotential W als das Screeningpotential V_S ($W_S = W - V_S$), ist nach Good (61) und Rose (62):

$$F(Z, W) \cong \frac{p_S W_S}{pW} \cdot F_C(Z, W_S)$$

d.h. die statistische Funktion $f(Z, W_0)$ ist abhängig von V_S . Sind f_1 , f_2 die statistischen Funktionen für verschiedene Screeningpotentiale, so folgt aus:

$$f \cdot t_{1/2} \sim f / \lambda = \text{const.}$$

unmittelbar:

$$\frac{f_1 - f_2}{f_1} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$$

Die grössten $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ -Effekte sind deshalb zu erwarten, wenn beim zu untersuchenden Isotop eine möglichst grosse Differenz der Screeningpotentiale erreicht werden kann, d.h. das Isotop in stark verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt. Ausserdem sollten nach Alder (48) Z und W_0

3. Messverfahren

Das Messverfahren ist bereits ausführlich bei Gagneux et al. (6) beschrieben, das Wesentliche sei hier kurz skizziert: Es werden die Aktivitäten zweier Quellen gemessen, in denen ^{82}Br in verschiedener chemischer Bindung vorliegt. Da eine absolute Halbwertszeitbestimmung bei der Quellen wegen der zu geringen Grösse von $\Delta\lambda$ aus statistischen Gründen nicht möglich ist, wird ein Relativmessverfahren angewandt. Sind N_{O2} und N_{O1} die Anzahl aktiver Kerne (zur Zeit $t=0$) der beiden Quellen und λ bzw. $(\lambda+\Delta\lambda)$ deren Zerfallskonstanten, so gilt für das Aktivitätsverhältnis bei unmittelbar aufeinanderfolgender Messung beider Quellen in 1. Näherung:

$$Q(t) = \frac{\int_t^{t+\Delta T} (\lambda+\Delta\lambda) N_{O1} e^{-(\lambda+\Delta\lambda)t} dt}{\int_t^{t+\Delta T} \lambda \cdot N_{O2} e^{-\lambda \cdot t} dt} \quad (1)$$

$$= \frac{N_{O1}}{N_{O2}} e^{-\Delta\lambda \cdot t} \frac{(\lambda+\Delta\lambda)}{\lambda} = \text{const} \cdot (1-\Delta\lambda \cdot t),$$

wobei ΔT die Messzeit bedeutet, und $\lambda \cdot \Delta T$, $\Delta\lambda \cdot t \ll 1$.

Das Aktivitätsverhältnis ist also proportional zur Zeit t . Sind $Q(0)$ und $Q(\tau)$ die Verhältnisse zu den Zeiten $t=0$ und $t=\tau$, so folgt

$$\frac{Q(0) - Q(\tau)}{Q(0)} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad (2)$$

Aus statistischen Gründen ist es sinnvoll, durch kontinuierliche Messung des Aktivitätsverhältnisses (mit $2\Delta T < \tau$) die zeitliche Abnahme von $Q(t)$ zu bestimmen und dann durch lineare Interpolation $Q(\tau)$ zu ermitteln.

Dazu wurden jeweils nach einer Messzeit ΔT die beiden Quellen bezüglich dem Detektor vertauscht. Aus den gemessenen Zählraten wurden mit einem Computerprogramm nach Untergrund- und Totzeitkorrektur und einem früher beschriebenen Mittelungsverfahren (6), das eine gewisse Elimination der durch Verstärkungsschwankungen bedingten Zählratenfehler bewirkt, die gemittelten $\bar{Q}$ -Werte sowie deren Standardabweichung und statistischer Fehler berechnet. Abb. 2 zeigt das Resultat einer solchen Messung:

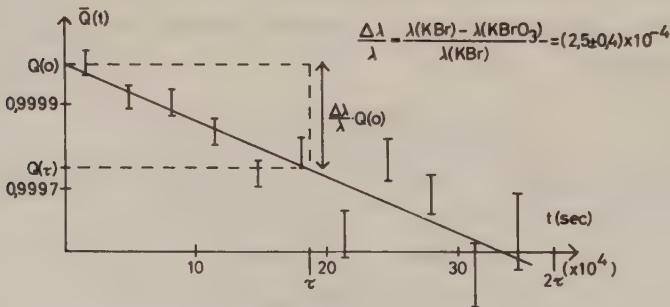


Abb. 2: Zeitliche Abnahme des Aktivitätsverhältnisses Q .

Die in Abb. 2 eingezeichnete Gerade wurde nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Zur Ueberwachung der Güte einer Messreihe wurde jeweils ein χ^2 -Test durchgeführt.

4. Messapparatur

Für die Messungen wurde eine Apparatur verwandt, wie sie bei Gagneux (6) beschrieben ist. Zusätzlich zu dieser bereits vorhandenen Messanlage (I) wurde eine weitere (II) in Betrieb genommen, deren wesentliche Neuerung darin bestand, dass im Vergleich zu Anlage I die Quellen fest und die Detektoren drehbar angeordnet waren. Abb. 3 zeigt schematisch den Aufbau und das Blockschaltbild dieser Apparatur.

Als Detektoren dienten 3"x3"-NaJ(Tl)-Szintillationskristalle, verbunden mit RCA 8054 - Photomultipliern (Fa. Harshaw, Holland). Nach Vor- und Linearverstärkung wurden die Signale auf zwei Diskriminatoren und Zähler geleitet. Durch Verwendung zweier Diskriminatoren pro Detektoreinheit war es möglich, kurzfristiges Driften in einem der beiden Diskriminationspegel festzustellen. Jeweils nach einer Messperiode ΔT wurden, angesteuert durch eine Quarzuhr, die beiden Detektoren um 180° gedreht und in dieser Zeit ($t \approx 10$ sec) die Zählraten auf Lochstreifen registriert und auf Papier ausgedruckt.

Eine Verbesserung der neuen Apparatur gegenüber Messanlage I konnte in folgenden Punkten erreicht werden:

- a) Durch grössere Dimensionierung der Anlage und fester Quellenmontierung liessen sich technisch aufwendigere Quellenhalterungen konstruieren, wie sie z.B. für Experimente mit beheizten Quellen (59) notwendig waren.
- b) Durch die Möglichkeit, den Abstand Quelle - Detektor noch weiter vergrössern zu können, konnte (wegen der maximal zulässigen Zählrate der Photomultiplier von 250000 c/sec) mit Quellen höherer Aktivität eine erste Messreihe, und nach durchschnittlich zwei τ -Zeiten und

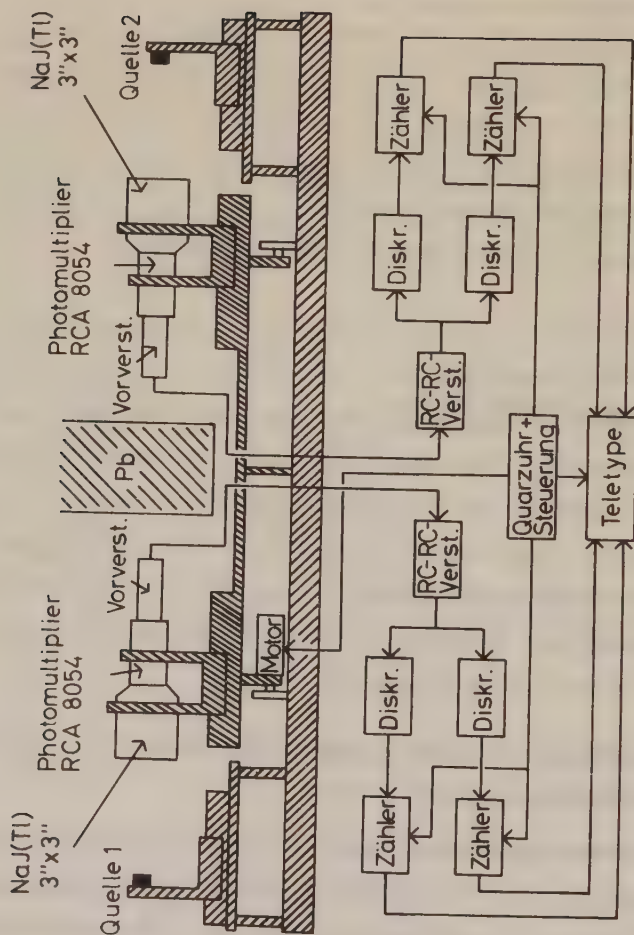


Abb. 3: Messapparatur und Blockschaltbild

näherem Heranrücken der Quellen an die Detektoren eine weitere durchgeführt werden.

- c) Durch die feste Montage der Quellen waren diese nahezu erschütterungsfrei gelagert, wodurch praktisch keine geometrische Veränderung des aktiven Materials in den Quellenhalterungen möglich war. Dies war besonders bei Messungen mit flüssigem ^{82}Br wichtig.
- d) Wegen der grösseren Abstände verringerte sich der Grad der Streustrahlung von einer Quelle zum entgegengesetzten Detektor.

Die drehbare Halterung der Detektoren und die damit verbundenen Erschütterungen beim Drehvorgang und Einrasten in die Arretierung ergaben keine signifikante Verschlechterung der Linearität der Photomultiplier. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Detektorlinearität von $1\%/^{\circ}\text{C}$ (55) wurde grossen Wert auf Konstanzhaltung der Raumtemperatur gelegt. Diese wurde während der Messung in unmittelbarer Nähe der Photomultiplier mit einem Pt-Widerstandsthermometer fortwährend registriert und zeigte langfristige (6 - 8h) Schwankungen von $0,5^{\circ}\text{C}$ und kurzfristige ($\sim 0,5\text{h}$) von $0,1^{\circ}\text{C}$, bedingt durch das An- und Abschalten der Klimaanlage. Waren kurzfristige Temperaturschwankungen zu beobachten, welche grösser waren als die Durchschnittswerte, so wurden die während dieser Zeit gemessenen Zählraten bei der späteren Auswertung nicht berücksichtigt. Zusätzlich wurden die NaJ(Tl) Kristalle zur weiteren thermischen Isolation mit Styropor umhüllt.

Bei den letzten Messreihen wurde auf Empfehlung des Herstellers Harshaw die Kathode und das Gehäuse des Photomultipliers auf gleiches Potential gebracht, um raumladungsbedingte Schwankungen in der Elektronenvervielfachung zu verringern. Versuche, mit einem zwischen Vor- und RC-RC-Verstärker geschalteten Gain-Stabilizer (Fa. Kontron) eine

noch grössere Konstanthaltung der Impulshöhe zu erreichen, ergaben keine Verbesserung.

Änderungen an der Messanlage I betrafen im wesentlichen eine Neukonstruktion der Quellenhalterungen, die eine Verschiebung der Quellen in Richtung der Detektoren und dadurch das Abgleichen des Zählratenverhältnisses beider Quellen auf 1 ermöglichten. Durch einen stossgedämpften Einrastmechanismus des Drehtisches wurden geometrische Verschiebungen des Quellenmaterials durch Erschütterung weiter verhindert.

Der Diskriminationspegel wurde auf 456 keV eingestellt, da sich, wie Abb. 4 zeigt, bei dieser Energie ein relatives Intensitätsminimum befindet und dadurch eine temperaturbedingte Verschiebung der Diskriminatorschwelle eine kleinstmögliche Änderung des Zählratenverhältnisses zur Folge hat.

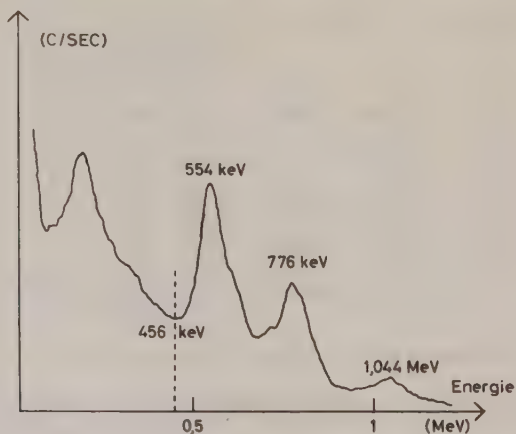


Abb. 4: γ -Spektrum von ^{82}Br , aufgenommen mit einem $3'' \times 3''$ -NaJ(Tl)-Szintillationskristall.

Der Einfluss der Messzeit ΔT auf die Grösse des Fehlers von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ wurde mit ^{137}Cs - und ^{82}Br -Quellen untersucht und brachte für $100 \text{ sec} < \Delta T < 1000 \text{ sec}$ keine wesentlichen Unterschiede. Für die Experimente wurde $\Delta T = 400 \text{ sec}$ gewählt.

5. Quellenpräparation

a) KBrO_3/KBr -Messung

Das vom Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung in Würenlingen bezogene ^{82}Br in Form von NaBr in NaCl-Lösung (spez. Aktivität 1,5 mCi/mg Brom bei Bestrahlungsende) wurde zu 40 % zur Herstellung der KBr- und zu 60 % für die KBrO_3 -Quelle verwandt. Die Herstellung beider Quellen aus dem gleichen Ausgangsmaterial gewährleistete gleichartige eventuelle aktive Verunreinigungen in diesen.

KBr-Quelle

Die aktive NaBr-Lösung wurde mit 1,7 gr KBr und soviel destilliertem H_2O versetzt, dass beim Erwärmen zur Siedehitze eine klare Lösung vorlag. Anschliessendes Abkühlen dieser Lösung auf ca. -10°C ergab einen feinkristallinen Niederschlag von KBr, wobei aufgrund seiner besseren Löslichkeit NaBr in Lösung blieb. Nach dem Zentrifugieren des erhaltenen Niederschlags und Waschen mit H_2O dest und Alkohol wurde durch Zusatz von Aceton zur abdekantierten Lösung weiteres KBr gewonnen. Die Trocknung der erhaltenen Kristalle erfolgte bei 120°C während 4 Stunden. Der Aktivitätsverlust bei dieser Quellenherstellung betrug ca. 10 %.

KBrO_3 -Quelle

Die Herstellung des benötigten KBrO_3 erfolgte durch anodische Oxidation von KBr:



Hierzu wurde die aktive Na^{82}Br -Lösung mit 3,1 gr KBr versetzt und in 25 ml 5M-KOH gelöst. Als Anode diente eine Pt-Netzelektrode, während sich die spiralförmige Pt-Kathode im Innern einer porösen Tonzelle befand.

Die Trennung von Anoden- und Kathodenraum der elektrolytischen Zelle verhinderte die Reduktion von schon entstandenem BrO_3^- . Die Zugabe von 5M-KOH gewährleistete die Oxidation von Br^- zu BrO_3^- , da die bei der Oxidation freiwerdenden H^+ abgefangen werden müssen. Da die elektrolytische Oxidation mit starker Wärmeentwicklung verbunden ist, musste während dieses Prozesses die Elektrolysezelle mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt werden. Um eine möglichst vollständige Oxidation zu erreichen, wurde das dreifache der berechneten Ladungsmenge gewählt. Nach Beendigung der Oxidation wurde die Lösung des Anodenraumes gekühlt, die ausgefallenen Kristalle abzentrifugiert und zu Reinigung von vorhandenem KOH und KBr in dest H_2O umkristallisiert.

Die Trocknung der so erhaltenen Substanz erfolgte während 4 Stunden bei 120°C . Der Aktivitätsverlust betrug im Mittel 23 %. Eine nachträglich vorgenommene titrimetrische Bestimmung ergab einen durchschnittlichen Gehalt von 6 % KBr in den KBrO_3 -Quellen. Dies bedingte bei der Auswertung eine Korrektur der gemessenen $\frac{L_{\lambda}}{L_0}$ -Werte (s. Kap. Messfehler).

b) $\text{KBrO}_3/\text{Br}_2$ -Messung

Die Herstellung beider Quellen aus einer einzigen bestrahlten Probe wie bei der KBr/KBrO_3 -Quellenpräparation erwies sich als nicht möglich, da verschiedene Versuche, in vertretbarer Zeit durch Oxidation von Br^- zu gasförmigem Br_2 mit nachfolgender Destillation flüssiges und H_2O -freies Br_2 zu erhalten, fehlschlagen. Durch Bestrahlung zweier Brompräparate im gleichen Kanal des Reaktors konnte zumindest erreicht werden, dass der ^{76}As -Anteil in beiden Quellen gleich gross war (s. Kap. Messfehler, Störaktivität).

Br₂-Quelle

1,75 gr elementares Br₂ (suprapur, Fa. Merck, Darmstadt) wurde in eine Quarzampulle eingeschmolzen und im SAPHIR-Reaktor des EIR in Würenlingen während 23 min bei einem Neutronenfluss von $5 \cdot 10^{12}$ n/cm². sec bestrahlt. Die Gesamtaktivität betrug am Bestrahlungsende 4,75 Ci, und nach 4 Tagen Wartezeit, in der die Br^{82m}-(t_{1/2} = 6,1 min), Br^{80m}-(t_{1/2} = 4,4 h) und Br⁸⁰-Aktivität (t_{1/2} = 17,6 min) praktisch abgeklungen war (auf $< 2 \cdot 10^{-4}$ mCi), ca. 3 mCi. Anschliessend wurde das Brom aus der Quarzampulle in eine Glasampulle umgefüllt und soviel inaktives Br₂ hinzugegeben, dass die Br₂-Quelle ungefähr das gleiche Volumen wie die KBrO₃-Quelle besass (ca. 1 ml). Eine direkte Verwendung der bestrahlten Quarzampulle als Brombehälter für die Messung erwies sich als nicht möglich, da eine separat vorgenommene Bestrahlung einer Quarzprobe Spuren von Na²⁴ und Sb¹²⁴ (64) zeigte und diese Verunreinigungen das Messresultat verfälscht hätten.

KBrO₃-Quelle

2,5 gr NH₄Br (suprapur, Fa. Merck, Darmstadt) wurde im gleichen Kanal des SAPHIR-Reaktors bei gleichem Fluss während 80 min in einem Polyäthylenbeutel bestrahlt. Die Gesamtaktivität am Bestrahlungsende betrug 9,3 Ci und nach 4 Tagen Wartezeit 12 mCi (⁸²Br). Da sich das NH₄Br während der Aktivierung wegen der dabei auftretenden Temperatur von mehr als 100°C (65) teilweise zersetzt hatte und dadurch elementares Br₂ freigeworden war, wurde der Polyäthylenbeutel zuerst in 5M-KOH untergetaucht und geöffnet. Hierbei fand eine Umsetzung von NH₄Br zu KBr (NH₄Br + KOH = NH₃+KBr+H₂O) statt, wobei NH₃ gasförmig entwich. Die weitere Quellenpräparation erfolgte wie vorher beschrieben. Nach dem Trocknen wurde das KBrO₃ fein zerkleinert und in eine Glasampulle mit den gleichen Massen wie die der Br₂-Quelle eingefüllt. Eintropfen

von flüssigem Paraffin in die Quelle bewirkte nach dem Erstarren eine räumliche Fixierung der KBrO_3 -Kristalle, was durch Erschütterung bedingte geometrische Veränderungen in der Quelle während der Messung verhinderte.

6. Messfehler

Die Messgenauigkeit hängt von folgenden Faktoren ab:

a) statistischer Fehler, b) Totzeit und Untergrund, c) Stossratenabhängigkeit der Photomultiplier, d) temperaturbedingte Schwankungen von Verstärkung und Diskriminierung, e) Einfluss von Störaktivitäten, und f) Lage der Quellen.

Die Punkte a-d sind bereits ausführlich von Gagneux (6) erörtert worden. Ihr Einfluss auf $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ ist minimal, wenn beide Quellen zu Beginn einer Messung die gleichen Zählraten aufweisen. Punkt e) muss noch einmal detaillierter diskutiert werden, da Störaktivitäten bei den vorliegenden Messungen eine entscheidende Bedeutung haben und ihr Einfluss auf $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ deshalb quantitativ bestimmt werden muss.

a) Störaktivität von ^{76}As :

^{82}Br wird durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen des im natürlichen Br-Isotopengemisch zu 49,46 % vorhandenen ^{81}Br nach den Reaktionen $^{81}\text{Br}(n,\gamma)^{82}\text{Br}$ und $^{81}\text{Br}(n,\gamma)^{82m}\text{Br}$ gewonnen, wobei letzteres mit einer Halbwertszeit von 6,1 min zu ^{82}Br zerfällt. Die parallel dazu verlaufende Aktivierung des zu 50,54 % vorhandenen ^{79}Br zu ^{80m}Br und ^{80}Br ist nicht störend, da diese Isotope mit $t_{1/2} = 4,4 \text{ h}$ und $t_{1/2} = 18 \text{ min}$ in der zwischen Aktivierung und Messbeginn liegenden Zeit von durchschnittlich 3 Tagen zu stabilem ^{80}Kr zerfallen sind. Nicht vernachlässigbar hingegen ist die $^{79}\text{Br}(n,\alpha)^{76}\text{As}$ -Reaktion mit epithermischen Neutronen ($\sigma = 10\text{mb}$) (66). ^{76}As ist ebenfalls ein β -Emitter mit einer dem ^{82}Br nahekommenden Halbwertszeit von 26,3 h und vergleichbaren γ -Energien.

Ein separates Experiment, in dem die Quellenherstellung unter identischen Bedingungen mit inaktivem Brom unter Zugabe geringer Mengen von ^{76}As vorgenommen wurde, ergab, dass bei der Quellenpräparation 42 % des ^{76}As in die Quellen eingebaut worden war, davon 69 % in die KBr - und 31 % in die KBrO_3 -Quelle. Dieser in beiden Quellen ungleiche ^{76}As -Anteil macht eine Korrektur des gemessenen $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ -Wertes erforderlich. Nach der Neutronenaktivierungsformel (67) erhält man für das Verhältnis von ^{82}Br - zu ^{76}As -Kernen zu Beginn einer Messung:

$$\frac{N_0(^{76}\text{As})}{N_0(^{82}\text{Br})} = \frac{\sigma(^{79}\text{Br}) \cdot f(^{79}\text{Br}) \cdot M(^{81}\text{Br}) \cdot \lambda(^{82}\text{Br}) (1 - e^{-\lambda(^{82}\text{Br}) \cdot t}) \cdot k \cdot R \cdot e^{-(\lambda(^{76}\text{As}) - \lambda(^{82}\text{Br})) t_w}}{\sigma(^{81}\text{Br}) \cdot f(^{81}\text{Br}) \cdot M(^{79}\text{Br}) \cdot \lambda(^{76}\text{As}) (1 - e^{-\lambda(^{76}\text{As}) \cdot t})} \quad (2a)$$

wobei $\sigma(^{79}\text{Br})$ und $\sigma(^{81}\text{Br})$ die Wirkungsquerschnitte für die $^{79}\text{Br}(n, \alpha)$ ^{76}As - bzw. $^{81}\text{Br}(n, \gamma)$ $^{82m, 82}\text{Br}$ -Reaktion, f die relative Häufigkeit der beiden Br-Isotope, M die Molekulargewichte, λ die Zerfallskonstanten, t die Bestrahlzeit, t_w die Wartezeit zwischen Bestrahlung und Messbeginn und k der prozentuelle Anteil des in die Quellen eingebauten ^{76}As -Anteils bedeuten. Der Faktor R gibt das Verhältnis von epithermischen zu thermischen Neutronen bei der Aktivierung an. R ist stark abhängig vom Ort der Bestrahlung im Reaktor und hat im vorliegenden Fall einen Wert zwischen 0,01 und 0,25 (68).

Zur Berechnung der Korrektur von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ muss $Q(t)$ aus Gl(1) um die ^{76}As -Anteile in beiden Quellen erweitert werden:

$$Q'(t) = \frac{\int N_{01a} (\lambda + \Delta\lambda) e^{-(\lambda + \Delta\lambda)t} + N_{01b} \lambda(^{76}\text{As}) e^{-\lambda(^{76}\text{As}) \cdot t} dt}{\int N_{02a} \cdot \lambda \cdot e^{-\lambda(t + \Delta T)} + N_{02b} \lambda(^{76}\text{As}) e^{-\lambda(^{76}\text{As}) \cdot (t + \Delta T)} dt} \quad (3)$$

wobei N_{01a} und N_{02a} die Anzahl der ^{82}Br -Kerne in der KBr - bzw. KBrO_3 -Quelle und N_{01b} und N_{02b} diejenige der ^{76}As -Kerne in beiden Quellen (zu Beginn der Messung) bedeuten.

Aus Gl(2a) wurde berechnet:

$$\frac{N_{O1b}}{N_{O1a}} = 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot R \quad \frac{N_{O2b}}{N_{O2a}} = 6,64 \cdot 10^{-4} \cdot R$$

Unter der Voraussetzung, dass $e^{-(\lambda_{As} - \lambda_{Br}) \Delta T} \approx 1$, erhält man in 1.

Näherung:

$$\begin{aligned} \frac{Q(\tau)}{Q(0)} &= 1 - \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \left(1 - e^{-\frac{\lambda_{(As)} - \lambda_{(Br)}}{\lambda_{(Br)}}}\right) \cdot \frac{\lambda_{(As)}}{\lambda_{(Br)}} \cdot \left(\frac{N_{O2b}}{N_{O2a}} - \frac{N_{O1b}}{N_{O1a}}\right) \\ &= (\text{nach Gl(1)}) = 1 - \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)' \end{aligned}$$

wobei $\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)'$ der gemessene Effekt bedeutet. Daraus folgt für das

^{76}As -freie $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda_{(KBr)}^{-\lambda_{(KBrO_3)}}}{\lambda_{(KBr)}} = \frac{\Delta\lambda'}{\lambda} - 3,32 \cdot 10^{-4} \cdot R$$

Die gleichen Berechnungen für die $\text{Br}_2/\text{KBrO}_3$ -Messung führen zu dem Ergebnis:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda_{(KBrO_3)}^{-\lambda_{(Br_2)}}}{\lambda_{(KBrO_3)}} = \frac{\Delta\lambda'}{\lambda} + 7,49 \cdot 10^{-4} \cdot R$$

(Der Korrekturwert ist hier grösser, weil ^{76}As zu 100 % in der Br_2 -Quelle vorhanden war).

Ein Vergleich beider $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ -Korrekturen zeigt, dass durch die ^{76}As -Störaktivität bei den KBr/KBrO_3 -Messungen $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ kleiner und bei den $\text{Br}_2/\text{KBrO}_3$ -Messungen grösser wird.

Eine weitere Störaktivität durch die $^{81}\text{Br}(n, \alpha)^{77}\text{As}$ -Reaktion ($\sigma = 6,5$ mb) (69) kann vernachlässigt werden, da nur ca. 1 % der γ -Strahlung von ^{77}As oberhalb der für die Experimente gewählten Diskriminationsschwelle von 456 keV liegt. Ebenfalls unbedeutend ist die $^{81}\text{Br}(n, \alpha)^{78}\text{As}$ -Reaktion ($\sigma = 100$ mb) (69) wegen der kurzen Halbwertszeit von ^{78}As von 91 min.

β) Störaktivität durch Streustrahlung:

Ein weiterer Messfehler rührt von der Streustrahlung her. Durch Streuung der γ -Quanten an der Messapparatur trifft ein Teil der Strahlung einer Quelle auf den auf der entgegengesetzten Seite der Pb-Abschirmung liegenden Detektor. Dieser Anteil (k%) ist abhängig von den jeweiligen Abständen Quelle-Detektor und hat (für ^{82}Br) bei Apparatur I einen Wert zwischen 0,4 und 2,8 % und bei Apparatur II zwischen 0,3 und 1,2 %. Für die Korrektur der gemessenen $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ -Werte folgt aus Gl(3), unter Annahme gleichstarker Quellen, in 1. Näherung:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\lambda'}{\lambda} \cdot \frac{(1+k)}{(1-k)}$$

d.h. $\frac{\Delta\lambda'}{\lambda}$ ist um den doppelten Prozentsatz der Streustrahlung zu vergrössern.

γ) Störaktivität von KBr in der KBrO_3 -Quelle:

Die anodische Oxidation von Br^{1-} zu Br^{5+} (s. Kap. Quellenherstellung) erfolgt nicht vollständig, d.h. die durchschnittlich 6 % KBr in der KBrO_3 -Quelle müssen ebenfalls als Störaktivität betrachtet werden. Aus Gl(3) folgt, dass der gemessene $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ -Wert in 1. Näherung um diese 6 % zu vergrössern ist.

δ) Lage der Quellen:

In Nullexperimenten, bei denen bei zwei nicht gleich starken, jedoch chemisch identischen Quellen das Zählratenverhältnis durch näheres Heranrücken (bis zu 10 mm) der schwächeren Quelle an den Zähler auf 1 abgeglichen wurde, ergaben sich relativ grosse $\frac{\Delta\lambda''}{\lambda}$ -Effekte (bis $1,5 \cdot 10^{-4}$). Die Ursache dazu dürfte an den verschiedenen Raumwinkeln zwischen Quelle und Zähler, an verschiedenen Streubedingungen der

γ -Strahlung an der Messapparatur und damit an von beiden Zählern ungleich registrierten Energiespektren liegen. Bei allen Quellenpräparationen musste deshalb grossen Wert auf gleiche spezifische Aktivität (Aktivität pro Volumeneinheit) und gleiche Quellengeometrie gelegt werden, um beim Abgleichen der Zählraten auf 1 möglichst wenig Gebrauch von Distanzänderungen zwischen Quelle und Detektor machen zu müssen.

7. Messungen

a) KBr/KBrO₃-Messungen:

Insgesamt wurden 6 KBr/KBrO₃-Quellenpaare hergestellt und daraus in 9 Messreihen 16 $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ -Werte ermittelt. Abb. 5 zeigt das Ergebnis, in einer Darstellung, in der allen $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ -Werten gleich grosse Dreiecke zugeordnet wurden, wobei die Länge der Grundseite proportional zum Fehler des $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ -Wertes ist (grobe Approximation einer Gaussverteilung). Durch Aufsummierung der einzelnen Dreiecke ergibt sich folgende Häufigkeitsverteilung:

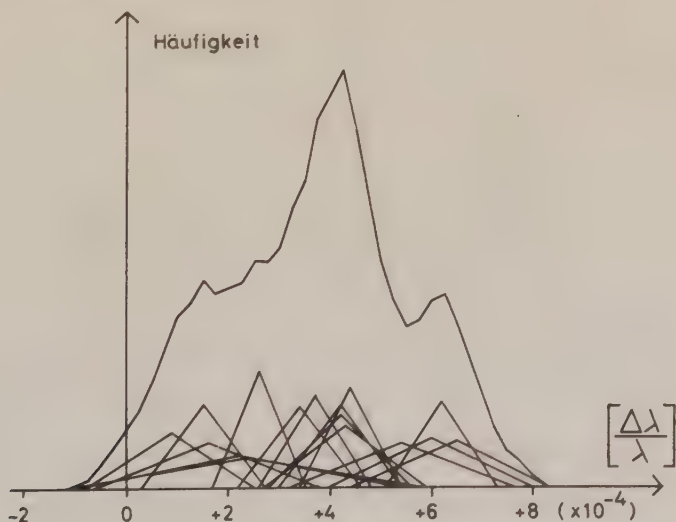


Abb. 5: Häufigkeitsverteilung der $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ von KBr/KBrO₃-Messungen

Eine gewichtete Mittelung der einzelnen $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ ergibt folgendes Resultat:

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_1 = \frac{\lambda(^{82}\text{Br in KBr}) - \lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3)}{\lambda(^{82}\text{Br in KBr})} = (3,29 \pm 0,41) \cdot 10^{-4}$$

In diesem Wert sind alle unter dem Kap. Messfehler aufgeführten Korrekturen enthalten, mit Ausnahme des von ^{76}As herrührenden Anteils. Zur Kontrolle der Genauigkeit der Messanlage wurden zwischenzeitlich immer wieder Nullexperimente durchgeführt, d.h. Messungen, bei denen beide Quellen aus dem gleichen Material bestanden (insgesamt 23 KBr/KBr- und 6 KBrO₃/KBrO₃-Messungen) (Abb. 6).

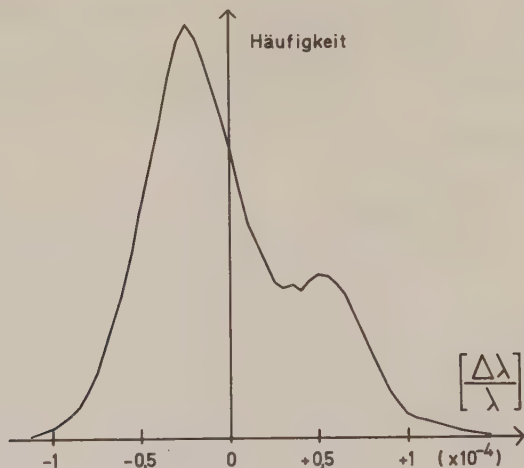


Abb. 6: Häufigkeitsverteilung der $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ von KBr/KBr-"Nullmessungen".

(Zur besseren Uebersichtlichkeit wurden die Dreiecke der Einzelmessungen, ebenso wie bei Abb. 7, nicht eingezeichnet). $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0$ bedeutet den Mittelwert der Nullmessungen.

Aus den Nullmessungen erhält man folgende $\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)''$:

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)'' = \frac{\lambda(^{82}\text{Br in KBr}) - \lambda(^{82}\text{Br in KBr})}{\lambda(^{82}\text{Br in KBr})} = (0,00 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$$

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)'' = \frac{\lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3) - \lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3)}{\lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3)} = (0,00 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$$

b) Br₂/KBrO₃-Messungen

Insgesamt 4 Messreihen und 10 $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ -Werte ergeben folgende Häufigkeitsverteilung:

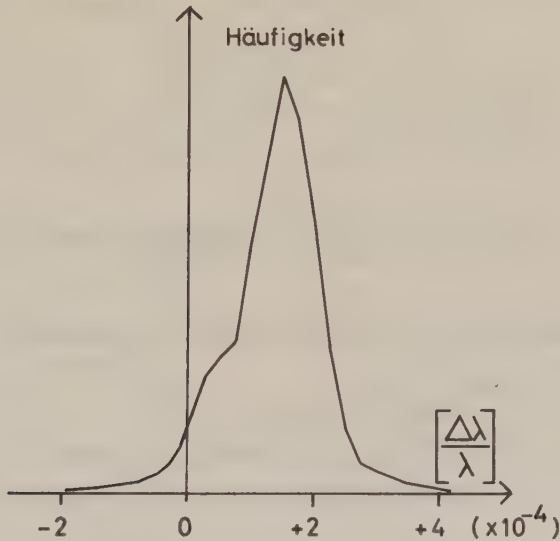


Abb. 7: Häufigkeitsverteilung der $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ von KBrO₃/Br₂-Messungen

oder gewichtet gemittelt:

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_2 = \frac{\lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3) - \lambda(^{82}\text{Br in Br}_2)}{\lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3)} = (1,31 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$$

Die Nullexperimente (nur mit Br₂-Quellenpaaren durchgeführt) ergeben gewichtet gemittelt:

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)'' = \frac{\lambda(^{82}\text{Br in Br}_2) - \lambda(^{82}\text{Br in Br}_2)}{\lambda(^{82}\text{Br in Br}_2)} = (0,23 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$$

Eine sich aufdrängende Messung von Br_2/KBr war aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich.

Nimmt man für die Korrektur des ^{76}As -Anteils einen maximalen Wert von $R = 0,25$ (Gl.2a) an, erhält man folgende Endresultate:

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_1 = \frac{\lambda(^{82}\text{Br in KBr}) - \lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3)}{\lambda(^{82}\text{Br in KBr})} = (2,46 \pm 0,41) \cdot 10^{-4}$$

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_2 = \frac{\lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3) - \lambda(^{82}\text{Br in Br}_2)}{\lambda(^{82}\text{Br in KBrO}_3)} = (3,18 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$$

Für anzunehmende kleinere R wird nach dem Korrekturverfahren (S. 22)

$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_1$ grösser und $\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_2$ kleiner.

8. Diskussion

Die Diskussion der gemessenen Halbwertszeitänderung und die Berechnung des ionischen Anteils einer chemischen Bindung stützt sich auf die Arbeit von Alder et al. (48). Nach ihr erhält man für die relative Änderung der Zerfallswahrscheinlichkeit:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta I}{1,45 \cdot Z^{\frac{4}{3}}} \cdot \frac{f^{\text{sc}} - f^{\text{unsc}}}{f^{\text{unsc}}} = \frac{\Delta V^{\text{S}}}{1,45 \cdot Z^{\frac{4}{3}} \cdot \alpha^2} \cdot \frac{f^{\text{sc}} - f^{\text{unsc}}}{f^{\text{unsc}}}$$

wobei: $\alpha^2 = 2 \cdot \text{Rydbergkonstante} = 27,21 \text{ eV}$,

$Z = \text{Ordnungszahl}$,

$\Delta I = \text{Differenz der Oxidationsstufen bzw. der effektiven Ladungen}$,

$\Delta V^{\text{S}} = \text{Differenz der Screeningpotentiale in zwei verschiedenen chemischen Umgebungen (hier: } V^{\text{S}}(\text{KBr}) - V^{\text{S}}(\text{KBrO}_3))$,

$f^{\text{sc}}, f^{\text{unsc}} = \text{abgeschirmte und nichtabgeschirmte statistische Funktion}$.

Das Screeningpotential V^{S} setzt sich aus dem Ionenpotential $V_{\text{ion}}^{\text{S}}$ und dem Gitterpotential $V_{\text{latt}}^{\text{S}}$ zusammen ($V^{\text{S}} = V_{\text{ion}}^{\text{S}} + V_{\text{latt}}^{\text{S}}$). Für

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda(\text{KBr}) - \lambda(\text{KBrO}_3)}{\lambda(\text{KBr})} \quad \text{erhält man:}$$

$$\begin{aligned} \Delta V^{\text{S}} &= (V_{\text{ion}}^{\text{S}}(\text{KBr}) - V_{\text{ion}}^{\text{S}}(\text{KBrO}_3)) + (V_{\text{latt}}^{\text{S}}(\text{KBr}) - V_{\text{latt}}^{\text{S}}(\text{KBrO}_3)) \\ &= \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 1,45 \cdot Z^{\frac{4}{3}} \cdot \alpha^2 \left(\frac{f^{\text{sc}} - f^{\text{unsc}}}{f^{\text{unsc}}} \right)^{-1} = \Delta I \cdot \alpha^2 \end{aligned}$$

$$\text{Mit } \frac{f^{\text{sc}} - f^{\text{unsc}}}{f^{\text{unsc}}} = -1,5 \cdot 10^{-2} \text{ (nach (70)) und } \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = (2,46^{+0,41}) \cdot 10^{-4}$$

(aus den Messungen) erhält man:

$$\Delta V_{\text{exp}}^{\text{S}} = - (74,1 \pm 11,9) \text{ eV} = \Delta I_{\text{exp}} \cdot \alpha^2$$

und

$$\Delta I_{\text{exp}} = - (2,72 \pm 0,45)$$

Nach Subtraktion des ionischen Bindungsanteils von KBr ($I(\text{KBr}) = 0,77$ (71)) ergibt sich:

$$I(\text{KBrO}_3)_{\text{exp}} = 1,95 \pm 0,45,$$

d.h. der ionische Bindungsanteil von Br^{5+} reduziert sich auf $\text{Br}^{1,95+}$, was einem Ionizitätsgrad (partial ionic character (71)) von 39 % entspricht.

Zur theoretischen Berechnung von $\Delta V_{\text{theor}}^{\text{S}}$ wurde mit Hilfe von Hartree-Fock-Slater (HFS)-Rechnungen die Differenz der Ionenpotentiale ($V_{\text{ion}}^{\text{S}}(\text{KBr}) - V_{\text{ion}}^{\text{S}}(\text{KBrO}_3)$) zu $-79,85 \text{ eV}$ ermittelt. Dieser Wert gilt für $\Delta I = 6$, d.h. für Oxidationszahlen von -1 bis $+5$; im vorliegenden Fall ist $V_{\text{ion}}^{\text{S}}(\text{KBr}) - V_{\text{ion}}^{\text{S}}(\text{KBrO}_3)$ mit dem noch unbekannten Faktor $\Delta I_{\text{theor}}/6$ zu multiplizieren (in 1. Näherung erlaubt).

Die Berechnung der Differenz der Gitterpotentiale $V_{\text{latt}}^{\text{S}}$ wurde mit Daten aus ESCA-Messungen (72) ermittelt, da die Grösse der Gitterenergie von KBrO_3 nicht bekannt ist, und Abschätzungen mittels eines Born-Haber-Kreisprozesses (71) wegen des unbekannten Ionizitätsgrades von Br^{5+} zu ungenaue Werte liefern. Betrachtet man ein Atom in verschiedener chemischer Umgebung, so setzt sich der Bindungsenergieshift ΔE eines Hüllenelektrons aus der Differenz des "free-ion"-Shifts ΔE_{ion} und der Differenz der Gitterenergien ΔE_{cryst} zusammen. Für ΔE_{ion} wurde nach der HFS-Methode für die 3d-Linie von Brom $\Delta E_{\text{ion}} = 77,3 \text{ eV}$ berech-

net, $\Delta E (= 5,4 \text{ eV})$ wurde Messungen von Jørgensen (73) an der 3d-Linie von KBr und KBrO_3 entnommen. Für die Differenz der Gitterenergien

$\Delta E_{\text{cryst}} = V_{\text{latt}}^{\text{S}}(\text{KBr}) - V_{\text{latt}}^{\text{S}}(\text{KBrO}_3)$ erhält man damit:

$$E_{\text{cryst}} = - \left(I_{\text{theor}} / 6 \right) \cdot 77,3 + 5,4 \text{ eV} \quad (4)$$

wobei mit dem Faktor $\Delta I_{\text{theor}} / 6$ wieder der unbekannten Differenz der Oxidationsstufen beider Bromverbindungen Rechnung getragen wurde.

Für die Differenz der Screeningpotentiale $\Delta V_{\text{theor}}^{\text{S}}$ folgt nun:

$$V_{\text{theor}}^{\text{S}} = - \left(I_{\text{theor}} / 6 \right) \cdot 157,15 + 5,4 \text{ eV}.$$

Setzt man für ΔI_{theor} den experimentell ermittelten Wert $\Delta I_{\text{exp}} = 2,72$ ein, folgt für $\Delta V_{\text{theor}}^{\text{S}}$:

$$\Delta V_{\text{theor}}^{\text{S}} = - (65,8 \pm 11,9) \text{ eV},$$

was in relativ guter Übereinstimmung mit $\Delta V_{\text{exp}}^{\text{S}} = - (74,1 \pm 11,9) \text{ eV}$ steht. Setzt man andererseits $\Delta V_{\text{theor}}^{\text{S}} = \Delta V_{\text{exp}}^{\text{S}} = -71,4 \text{ eV}$, erhält man: $\Delta I_{\text{theor}} = 3,03 \pm 0,45$, und damit, nach Abzug des ionischen Bindungsanteils $I(\text{KBr}) = 0,77$, eine Oxidationszahl für Brom in KBrO_3 von $I_{\text{theor}}(\text{KBrO}_3) = 2,26 \pm 0,45$, was einem Ionizitätsgrad von 45 % entspricht. Mit dieser effektiven Ladung erhält man aus Gleichung (4) für die Gitterenergie von KBrO_3 (nach Abzug von $V_{\text{latt}}^{\text{S}}(\text{KBr}) = 6,9 \text{ eV}$ (74)):

$$V_{\text{latt}}^{\text{S}}(\text{KBrO}_3) = - (29,4 \pm 4,9) \text{ eV}$$

Führt man eine Berechnung von $V_{\text{latt}}^{\text{S}}(\text{KBrO}_3)$ nach dem Born-Haber-Verfahren durch, bei dem für Brom die formale Ladung 5+ und für den Sauerstoff 2- angenommen wird, erhält man eine Gitterenergie:

$$V_{\text{latt}}^{\text{S}}(\text{KBr}^{5+} \text{O}_3^{2-}) = - 98,9 \text{ eV},$$

und mit den Ladungen $2+$ für Brom und $1-$ für den Sauerstoff ergibt sich:

$$V_{\text{latt}}^s(\text{KBr}^{2+}\text{O}_3^{1-}) = -34,8 \text{ eV}$$

(alle hierzu benötigten Werte wurden (74) entnommen). Ein Vergleich dieser beiden Energien mit der experimentell ermittelten Gitterenergie von $-29,4 \text{ eV}$ zeigt für die Konfiguration $\text{KBr}^{2+}\text{O}_3^{1-}$ recht gute Uebereinstimmung und bestätigt, dass Born-Haber-Kreisprozesse nur anwendbar sind, wenn von reinen Ionenkristallen ausgegangen wird, bzw. bei Ueberlappungen (z.B. bei kovalenten Bindungen) sehr ungenaue Werte ergeben.

Nimmt man für R , welches das Verhältnis von epithermischen zu thermischen Neutronen bei der Aktivierung angibt (S. 21), den Wert $R = 0,1$ an, bleibt die Uebereinstimmung zwischen $\Delta V_{\text{exp}}^s (= -89,1 \pm 12,4) \text{ eV}$ und $\Delta V_{\text{theor}}^s (= -80,3 \pm 11,1) \text{ eV}$ gleich, für die effektiven Ladungen von Brom erhält man:

$$I(\text{KBrO}_3)_{\text{exp}} = 2,54 \pm 0,45 \text{ und}$$

$$I(\text{KBrO}_3)_{\text{theor}} = 2,84 \pm 0,45,$$

sowie für die Gitterenergie: $V_{\text{latt}}^s(\text{KBrO}_3) = (-36,9 \pm 5,1) \text{ eV}$. Beim Vergleich mit der nach dem Born-Haber-Kreisprozess gewonnenen Gitterenergie $V_{\text{latt}}^s(\text{KBr}^{2+}\text{O}_3^{1-}) = -34,8 \text{ eV}$ ist jedoch die grössere Differenz der effektiven Ladungen zu beachten. Vergleichsweise fanden Siegbahn et al. (72) aus ESCA-Messungen von Alkalihalogenaten im Falle von Chlor in NaClO_3 einen Wert von $I \approx 1,3$.

Der experimentelle Wert von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda(\text{KBrO}_3) - \lambda(\text{Br}_2)}{\lambda(\text{KBrO}_3)} = (3,18 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$

liess sich nicht interpretieren, da, selbst unter Berücksichtigung einer fehlenden Gitterenergie von Br_2 , sowie der Annahme Van der Waals'scher Bindungskräfte im elementaren Zustand von Br_2 , die im Vergleich zu Br_2 grössere Zerfallskonstante von KBrO_3 im Widerspruch zur Theorie steht.

9. Literaturverzeichnis

- 1) E. Segrè, Phys.Rev. 71, 274, (1947)
- 2) R. Daudel, Revue scient. Paris 85, 162, (1947)
- 3) H. Leuenberger et al., Helv.Phys.Acta 43, 411, (1970)
- 4) H. Leuenberger et al., Helv.Phys.Acta 55, 961, (1972)
- 5) P. Huber, S. Gagneux, H. Leuenberger, Phys.Lett. 27B, 86, (1968)
- 6) S. Gagneux, P. Huber, H. Leuenberger, P. Nyikos, Helv.Phys.Acta 43, 39, (1970)
- 7) P. Nyikos, S. Gagneux, P. Huber, H. Leuenberger und H.R. Kobel, Helv.Phys.Acta 43, 412, (1970)
- 8) M. Nishi, S. Shimizu, Phys.Rev. B5, 3218, (1972)
- 9) K.T. Bainbridge, Chem.Eng.News 30, 654, (1952)
- 10) R.A. Porter, W.G. McMillan, Phys.Rev. 117, 795, (1960)
- 11) J.A. Cooper, UCRL-16910, (1966), Univ. Calif. Rep.
- 12) H. Mazaki, T. Nagamoto, S. Shimizu, Phys.Rev. C5, 1718, (1972)
- 13) D.H. Byers, R. Stump, Phys.Rev. 112, 77, (1958)
- 14) A. Olin, K.T. Bainbridge, Phys.Rev. 179, 450, (1969)
- 15) R. Bouchez, R. Daudel, P. Daudel, R. Muxart, J.Phys.Rad. 11, 336, (1947)
- 16) dto. Comptes rendues des acad. et des sciences 227, 525, (1947)
- 17) E. Segrè, C. Wiegand, Phys.Rev. 75, 39, (1949)
- 18) R.F. Leininger, E. Segrè, C. Wiegand, Phys.Rev. 76, 897, (1949)
- 19) P. Benoist, R. Bouchez, R. Daudel, P. Daudel, A. Rogozinski, Phys.Rev. 76, 1000, (1949)
- 20) R. Bouchez, R. Daudel, P. Daudel, R. Muxart und A. Rogozinski, J. de Phys. et de Rad. 10, 201, (1949)

- 21) R.F. Leininger, E. Segrè und C. Wiegand, Phys.Rev. 81, 280, (1951)
- 22) E. Segrè und C. Wiegand, Phys.Rev. 81, 284, (1949)
- 23) J.J. Kraushaar, E.D. Wilson, K.T. Bainbridge, Phys.Rev. 90, 610, (1956)
- 24) R. Bouchez et al., J. de Phys. et de Rad. 17, 363, (1956)
- 25) K.T. Bainbridge, E. Baker, Bull.Am.Phys.Soc. 4, 278, (1959)
- 26) E. Vatai, Cs. Ujhelyi, priv. Mitteilung
- 27) H.W. Johlige, D.C. Aumann und H.J. Born, Phys.Rev. C2, 1616, (1970)
- 28) P. Kemeny, Rev.Roum.Phys. 13, 901, (1968)
- 29) R.N. Verma, G.T. Emery, Bull.Am.Phys.Soc. 17, 545, (1972)
- 30) P. Rüegsegger, W. Kündig, Helv.Phys.Acta 46, 165, (1973)
- 31) J.A. Cooper, J.M. Hollander, J.M. Rasmussen, Phys.Rev.Lett. 15, 680, (1965)
- 32) J.M. Kalkstein, J.A. Cooper, J.M. Hollander, J.O. Rasmussen, Nucl. Phys. 72, 113, (1965)
- 33) J.A. Cooper, J.M. Hollander, M.I. Kalkstein und J.O. Rasmussen, Nucl.Phys. 72, 113, (1965)
- 34) W. Weirauch, W.D. Schmidt-Ott, F. Smend, A. Flammersfeld, Z.Phys. 209, 289, (1968)
- 35) A. Olin, Phys.Rev. C1, 1114, (1970)
- 36) F. Smend, I. Borchert, H. Langhoff, Z.Phys. 248, 326, (1971)
- 37) K.T. Bainbridge, M. Goldhaber, E. Wilson, Phys.Rev. 84, 1260, (1951)
- 38) J.C. Slater, Phys.Rev. 84, 1261, (1951)
- 39) K.T. Bainbridge, M. Goldhaber, E. Wilson, Phys.Rev. 90, 430, (1953)
- 40) A.C. Malliaris, K.T. Bainbridge, Phys.Rev. 149, 958, (1966)
- 41) A. Marelius, Ark.Fys. 37, 427, (1968)
- 42) S. Shimizu, H. Mazaki, Phys.Lett. 17, 275, (1965)
- 43) H. Mazaki, S. Shimizu, Phys.Rev. 148, 1161, (1966)
- 44) M. Nève de Mévergnies, Phys.Lett. B26, 615, (1968)

- 45) dto. Phys.Rev.Lett. 23, 422, (1969)
- 46) dto. Phys.Rev.Lett. 29, 1188, (1972)
- 47) R. Daudel, J. de Phys. et de Rad. 13, 557, (1952)
- 48) K. Alder, G. Baur, U. Raff, Helv.Phys.Acta 44, 514, (1971)
- 49) K. Junker, Acta Physica Austriaca 34, 117, (1971)
- 50) P.G. Bergamini, G. Palmas, F. Piantelli, M. Rigato, Phys.Rev. Lett. 18, 468, (1967)
- 51) dto., Report Rad/1/2/3, Università degli studi di Siena, (1970)
- 52) P. Kemeny, Rev.Roum.Phys. 13, 485, (1968)
- 53) dto., Radiochem.Radioanal.Lett. 2, 41 und 119, (1969)
- 54) W.H. Zoller et al., Phys.Rev. C3, 1699, (1971)
- 55) P. Nyikos, Dissertation Basel, 1972
- 56) G.T. Emery, Ann.Rev. of Nucl. Science 22, 165, (1972)
- 57) K. Alder, G. Baur, U. Raff, Phys.Lett. 34A, 163, (1971)
- 58) W. Rubinson, M.L. Perlman, Phys.Lett. 40B, 352, (1972)
- 59) H.R. Kobel, Dissertation Basel, 1974
- 60) B. Crasemann, Nucl.Instr. & Meth. 112, 33, (1973)
- 61) R.H. Good, Jr., Phys.Rev. 90, 131, (1953); 94, 931, (1954)
- 62) M.E. Rose, Phys.Rev. 49, 727, (1936)
- 63) C.M. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman, Table of Isotopes (6th ed.), John Wiley Sons N.Y. (1967)
- 64) N. Rossmann, Kernforschungszentrum Karlsruhe, priv. Mitteilung
- 65) E. Loepfe, Chimia 28, 31, (1974)
- 66) H.G. Blosser, C.D. Goodman und T.H. Handley, Phys.Rev. 110, 531, (1958)
- 67) R.C. Koch, Activation Analysis Handbook, Academic Press, New York und London, 1960
- 68) N. Baggenstoss, EIR Würenlingen, priv. Mitteilung

- 69) E.B. Paul und R.L. Clark, Can.J.Phys. 31, 267, (1953)
- 70) H. Behrens, J. Jänecke, Numerical tables for β -decay and EC, (ed. H. Schopper; Springer Verlag, Berlin, 1969)
- 71) L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, Third Ed., Cornell University Press, New York, (1960)
- 72) K. Siegbahn et al., ESCA, Verlag Almqvist & Wiksells, Uppsala, (1967)
- 73) C. Jørgensen, Chimia 25, 213, (1971)
- 74) Handbook of Chemistry and Physics, 53rd Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, (1973)

Verdankungen

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Huber und Herrn Prof. Dr. P. Diehl. Ihnen möchte ich für ihre fördernde Unterstützung und ihr Interesse am Gelingen dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zu ganz besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn PD Dr. H.G.Seiler vom Institut für anorganische Chemie der Universität Basel für viele nutzbringende Diskussionen und für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

Herrn Dr. U. Raff vom Institut für Theoretische Physik der Universität Basel möchte ich vielmals danken für die Computerberechnungen ebenso meinen ehemaligen Kollegen, den Herren Dres. H. Leuenberger, P. Nyikos und H.R. Kobel, für ihre tatkräftige Mitarbeit.

Mein Dank gilt auch den Leitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt, den Herren H. Weyeneth und F. Abt, sowie deren Mitarbeitern. Frl. B. Hubacher danke ich vielmals für die Niederschrift der Arbeit.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch die finanzielle Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds ermöglicht.

10. Curriculum vitae

Geboren am 15.5.1941 als Sohn des Ludwig Bier und der Hanny, geb. Gisler, in Heidelberg.

1947 - 1951 Primarschule in Basel und Heidelberg

1951 - 1960 Humanistisches Gymnasium in Heidelberg

1961 - 1968 Studium in Physik und Mathematik an der Universität
Heidelberg

1964 Vordiplom in Physik, mit den Fächern: Experimentalphysik,
Theoretische Physik, Chemie, Reine Mathematik und Ange-
wandte Mathematik

1966 - 1968 Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Kernphysik in
Heidelberg

1969 Diplom in Experimentalphysik, mit den Fächern: Experimen-
talphysik, Angewandte Physik, Theoretische Physik und
Chemie

1970 - 1974 Dissertation an der Universität Basel

1970 - 1972 Lehrer am Kantonalen Lehrerseminar Aarau

ab 1972 Assistent an der Universität Basel

Meine wissenschaftliche Ausbildung an der Universität Heidelberg
verdanke ich den Herren Professoren und Dozenten:

Böhm, Daniel, Fricke, Gentner, Haxel, Hoffmann, Köthe, Kopfermann,
Maass, Mayer, Mayer-Kuckuk, Penzlin, Schmidt-Rohr, Stech, Tamm, Till-
mann, Weidenmüller, Wessel und Zähringer.

